

⑫ 公開特許公報(A) 平1-156351

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 L 23/02識別記号 庁内整理番号
LCD 7224-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全16頁)

⑭ 発明の名称 ポリオレフィン組成物

⑯ 特 願 昭62-316909

⑰ 出 願 昭62(1987)12月15日

⑱ 発 明 者 白 木 武 山口県玖珂郡和木町和木5丁目2番7号
⑱ 発 明 者 村 岡 教 治 山口県大島郡大島町西三蒲1085番地
⑱ 発 明 者 広 重 国 衛 山口県岩国市青木町2丁目3番18号
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン組成物

2. 特許請求の範囲

1)

(A) (i) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が10~40 dl/gである超高分子量ポリオレフィンと、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が0.1~5 dl/gである低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になり、

(ii) 上記超高分子量ポリオレフィンは、該超高分子量ポリオレフィンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとの総重量に対し、15~40重量%の範囲にあり、

(iii) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]_c$ が3.5~15 dl/gの範囲にあり、

(iv) 溶解トルクTが4.5 kg・cm以下であ

るポリオレフィン:100重量部と、

(B) フェノール系安定剤:0.005~5重量部と、

(C) 有機チオエーテル系安定剤:0.005~5重量部とからなることを特徴とする射出成形可能なポリオレフィン組成物。

2)

(A) (i) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が10~40 dl/gである超高分子量ポリオレフィンと、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が0.1~5 dl/gである低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になり、

(ii) 上記超高分子量ポリオレフィンは、該超高分子量ポリオレフィンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとの総重量に対し、15~40重量%の範囲にあり、

(iii) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]_c$ が3.5~15 dl/gの範囲にあり、

(IV) 溶解トルクTが4.5 kg・cm以下であるポリオレフィン:100重量部と、

(B)フェノール系安定剤:0.005~5重量部と、

(C)有機チオエーテル系安定剤:0.005~5重量部と、

(D)高級脂肪酸の金属塩:0.005~5重量部とからなることを特徴とする射出成形可能なポリオレフィン組成物。

3) 上記ポリオレフィンは、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする高活性チタン触媒成分(イ)および有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)から形成されるチーグラ型触媒の存在下に、少なくとも1つの重合工程においてオレフィンを重合させて極限粘度が10~40 dl/gの超高分子量ポリオレフィンを生成させ、その他の重合工程において水素の存在下にオレフィンを重合させて極限粘度が0.1~5 dl/gの低分子量ないし高分子量のポリオレフィンを生成させる多段階重合法によって製造されたものである

- 3 -

形されており、ごく一部が極めて低速でロッド状に押出成形されているのが現状である。

もしこのような熔融流動性に劣る超高分子量ポリエチレンを通常の射出成形法によって成形すると、金型キャビティ内に樹脂が充填される過程で剪断破壊流を生じ、得られる成形品は雲母状に層状剥離を起こし、超高分子量ポリエチレンの優れた特性を有する成形品が得られないばかりか、むしろ汎用のポリエチレン成形品にも劣るという結果になるのが常であった。

本出願人は先に層状剥離を生じない射出成形法として、樹脂の射出成形前あるいは射出成形終了前に金型キャビティ容積をわずかに大きくした後、所定容積まで圧縮する方法(特公昭57-30067号公報、特公昭60-58010号公報)を提案した。このような方法を採用することにより、層状剥離を起こさず、超高分子量ポリエチレンが有する耐衝撃性、耐摩耗性を具備した射出成形品を得ることが可能になった。しかしながら、この方法で超高分子量ポリエチレンの射出成形を行う

- 5 -

る特許請求の範囲第1項または第2項に記載の射出成形可能なポリオレフィン組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、耐摩耗性、耐衝撃性、摺動性に優れ、かつ層状剥離を生ずることがない射出成形品を得るに好適であり、しかも成形時の熱安定性および長期耐熱安定性に優れた射出成形可能なポリオレフィン組成物に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

超高分子量ポリオレフィン、たとえば超高分子量ポリエチレンは、汎用のポリオレフィン、たとえば汎用のポリエチレンに比べて、耐衝撃性、耐摩耗性、摺動性、耐薬品性、引張強度等に優れており、エンジニアリングプラスチックとしてその用途が広がりつつある。しかしながら、超高分子量ポリエチレンは、汎用のポリエチレンと比較して熔融粘度が極めて高く流動性が悪いいため、通常の押出成形や射出成形によって成形することは非常に難しく、そのほとんどは圧縮成形によって成

- 4 -

には、金型キャビティ可変機構等を具備した射出成形機を用いる必要があり、いずれにしても汎用のポリエチレン射出成形機をそのまま使用することはできないという問題点があった。

一方、超高分子量ポリオレフィンの熔融流動性を改良する方法として、超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量のポリオレフィンを混合する方法が種々提案されている。

たとえば特開昭57-177036号公報には、分子量100万以上の超高分子量ポリエチレン100重量部と、分子量5000~20000の低分子量ポリエチレン10~60重量部とからなる成形性の改良された超高分子量ポリエチレン組成物が開示されている。この特開昭57-177036号公報には、上記のような超高分子量ポリエチレン組成物の成形性は、厚さ50mmのスラブを圧縮成形法で成形する場合、超高分子量ポリエチレンのみでは200℃×3時間の成形サイクルを必要としたのに対し、200℃×2時間の成形サイクルに改善され、またラム押出成形法ではバイ

- 6 -

ブ押出速度が同様に5 cm／分から10 cm／分に改善されると記載されている。しかしながら、このような超高分子量ポリエチレンを多量に含む超高分子量ポリエチレン組成物を通常の射出成形機で成形すると、得られる成形品は層状剥離することがあり、良好な性能を有する成形品を得ることはできない。

また特開昭59-126446号公報には、超高分子量ポリエチレン樹脂95～50重量部と、汎用のポリオレフィン系樹脂5～50重量部とを混合してなる超高分子量ポリエチレン樹脂組成物が開示されている。この特開昭59-126446号公報には、汎用のポリオレフィン系樹脂として、実際の具体例としては、メルトインデックス2.5または5.0 g／10分のシラン変性ポリエチレン樹脂を用いた組成物が開示されているにすぎず、またその成形性は同公報の第1表に記載されているとおり、全ての組成について十分に良好であるというほどのものではない。そしてこのような超高分子量ポリエチレン樹脂組成物も前記

— 7 —

開昭57-141409号公報には、3基以上の重合器内で分子量の異なったポリエチレンを多段連続重合する方法が開示されている。しかしながら、その目的とするところは、いずれも押出成形とりわけ中空成形におけるダイスウェルが改良されたポリエチレンを製造することであり、射出成形品の改良に関するものではない。またたとえ上記のような公報に具体的に記載されている超高分子量ポリエチレンの含有量が10重量%以下であり、しかも組成物のMIが0.3あるいは極限粘度 $[\eta]$ が2.3～3.0 dl／g（MIに換算して約0.2～0.8）である組成物を射出成形しても、超高分子量ポリエチレンの含有量が10重量%以下と非常に少ないため、耐摩耗性、耐衝撃性に優れた射出成形品を得ることはできない。

さらに特公昭46-11349号公報には、第1段階で還元比粘度が30～5であるエチレン・ α -オレフィン共重合体を5～30重量%重合し、第2段階で還元比粘度が4.6～1.5のポリエチレンまたはエチレン・ α -オレフィン共重合体

— 9 —

組成物と同様に超高分子量ポリエチレン成分が多く、得られる射出成形品が層状剥離してしまうという問題点は解消していない。

一方、特公昭58-41309号公報には、粘度平均分子量が50万～15万であるポリエチレン85～50重量部と、粘度平均分子量が100万以上であり、粒度が10メッシュ以下である粒状超高分子量ポリエチレン15～50重量部とを、混和したポリエチレン組成物が開示されている。このポリエチレン組成物は、同公報第3欄17～28行に記載されているように、超高分子量ポリエチレンの成形性を改善したものではなく、超高分子量ポリエチレンの粉粒状態を利用して異方性を減少させ、耐衝撃性の優れた成形品を与えることを目的としている。しかもこのようなポリエチレンと粒状超高分子量ポリエチレンとを機械的に混合した組成物は、熔融トルクが大きく通常の射出成形機で成形しても、前記と同様に成形品に層状剥離が発生するのを防止することはできない。

また、特公昭59-10724号公報および特

— 8 —

を重合して前記重合体と均質に混合された重合体を得る方法が開示されている。しかしながらその目的とするところは、前記と同様にびん、ケーブル、管等の押出成形における成形性を改良することであり、射出成形品の改良に関するものではない。またたとえこのような公報に具体的に記載されている η が2.9である組成物を射出成形しても、得られる成形品は耐摩耗性、耐衝撃性等に劣る。

また上記のような超高分子量ポリオレフィン重合体は、いずれも成形時の熱安定性および長期耐熱安定性に劣るという問題点があった。

発明の目的

本発明の目的は、超高分子量ポリオレフィンを成分として含み、しかも射出成形性に極めて優れた射出成形可能なポリオレフィン組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、超高分子量ポリオレフィンが本来具備する優れた機械的性質、たとえば耐摩耗性、耐衝撃性、撓動性等を損うことなく、層

— 10 —

状剥離を生ずることがないような射出成形品を得るのに好適な成形時の熱安定性および長期耐熱安定性に優れた射出成形可能なポリオレフィン組成物を提供することにある。

発明の概要

本発明に係る第1の射出成形可能なポリオレフィン組成物は、

- (A) (i) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が10~40 dl/gである超高分子量ポリオレフィンと、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が0.1~5 dl/gである低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になり、
(ii) 上記超高分子量ポリオレフィンは、該超高分子量ポリオレフィンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとの総重量に対し、15~40重量%の範囲にあり、
(iii) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]_c$ が3.5~15 dl/gの範囲にあり、

- 11 -

範囲にあり、

- (IV) 溶解トルクTが4.5 kg·cm以下であるポリオレフィン：100重量部と、
(B)フェノール系安定剤：0.005~5重量部と、
(C)有機チオエーテル系安定剤：0.005~5重量部と、
(D)高級脂肪酸の金属塩：0.005~5重量部とからなることを特徴としている。

発明の具体的説明

以下本発明に係る射出成形可能なポリオレフィン組成物について具体的に説明する。

ポリオレフィン(A)

本発明で用いられるポリオレフィンは、超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとからなっているが、以下に超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンについて説明する。

本発明で用いられる超高分子量ポリオレフィンの135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度

- 13 -

- (IV) 溶解トルクTが4.5 kg·cm以下であるポリオレフィン：100重量部と、

(B)フェノール系安定剤：0.005~5重量部と、

(C)有機チオエーテル系安定剤：0.005~5重量部とからなることを特徴としている。

また、本発明に係る第2の射出成形可能なポリオレフィン組成物は、

- (A) (i) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が10~40 dl/gである超高分子量ポリオレフィンと、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が0.1~5 dl/gである低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になり、
(ii) 上記超高分子量ポリオレフィンは、該超高分子量ポリオレフィンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとの総重量に対し、15~40重量%の範囲にあり、
(iii) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]_c$ が3.5~15 dl/gの

- 12 -

$[\eta]_u$ は、10~40 dl/g、好ましくは15~35 dl/gの範囲にある。この極限粘度 $[\eta]_u$ が10 dl/g未満であると、射出成形品の機械的性質が劣る傾向にあるため好ましくなく、一方40 dl/gを超えると、射出成形品の外観が悪く、フローマークが発生し、かつ層状剥離を生じるため好ましくない。

本発明で用いられる低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]_h$ は、0.1~5 dl/g、好ましくは0.5~3 dl/gの範囲にある。この極限粘度 $[\eta]_h$ が0.1 dl/g未満であると、分子量が低すぎて射出成形品の表面にブリードする虞があるため好ましくなく、一方5 dl/gを超えると、熔融流動性が下がるため、汎用のポリエチレン射出成形機をそのまま使用することは困難であるため好ましくない。

上記のような超高分子量ポリオレフィンおよび低分子量ないし高分子量ポリオレフィンは、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテ

- 14 -

ン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体または共重合体からなる。このうち、エチレンの単独重合体、またはエチレンと他の α -オレフィンとからなり、エチレンを主成分としてなる共重合体が望ましい。

本発明に係るポリオレフィンにおいては、上記超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとは、上記超高分子量ポリオレフィンが両ポリオレフィンの総重量に対し、15~40重量%を占めるような割合で存在しており、換言すれば、上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンが両ポリオレフィンの総重量に対し、85~60重量%を占めるような割合で存在している。上記のような超高分子量ポリオレフィンは、両ポリオレフィンの総重量に対し、20~35重量%を占めるような割合で存在していることが好ましい。超高分子量ポリオレフィンの量が15重量%未満であると、得られる射出成形品の

— 15 —

射出成形品に層状剥離が発生し、結果として耐摩耗性等の機械的強度が低下するため好ましくない。

また熔融トルクTが4.5 kg·cmを超えると、成形時に通常のスクリーに喰い込まず、汎用の射出成形機では射出成形不能であるため好ましくない。

本発明で用いられるポリオレフィンは、好ましくは $[\eta]_c$ が4.0~10 dl/gの範囲にある。

本発明で用いられるポリオレフィンは、超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを上記のような割合で配合して調製することもできるが、本発明者らの検討によれば、特定の高活性固体状チタン触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分から形成される触媒の存在下に、オレフィンを多段階で重合せしめる下記のような多段階重合法により得られるポリオレフィンが優れた特性を有していることが分った。

このような多段階重合法は、マグネシウム、チ

— 17 —

機械的性質が劣る傾向にあるため好ましくなく、一方40重量%を超えると、得られる射出成形品に層状剥離が発生し、結果として機械的性質が良好な成形品が得られないため好ましくない。

本発明で用いられるポリオレフィンは、上記のような量的割合で存在する超高分子量ポリオレフィンと、低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとから実質的になる。しかして、本発明で用いられるポリオレフィンは、135℃デカリン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]_c$ が3.5~15 dl/gの範囲にあり、熔融トルクT(kg·cm)が4.5 kg·cm以下にある。なお、ここで熔融トルクTは、JSRキュラストメーター（今中機械工業KK製）を用いて、温度240℃、圧力5 kg/cm²、振幅3°、振動数6 CPHの条件で測定した値である。

上記の $[\eta]_c$ が3.5 dl/g未満であると、得られる射出成形品の機械的強度、とくに耐摩耗性が劣る虞があるため好ましくなく、一方 $[\eta]_c$ が15 dl/gを超えると、得られる射

— 16 —

タンおよびハロゲンを必須成分とする高活性チタン触媒成分（イ）と、有機アルミニウム化合物触媒成分（ロ）とから形成されるチーグラー型触媒の存在下に、オレフィンを多段階重合させることにより実施される。すなわち、少なくとも1つの重合工程において極限粘度10~40 dl/gの超高分子量ポリオレフィンを生成させ、その他の重合工程において水素の存在下にオレフィンを重合させて極限粘度が0.1~5 dl/gの低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを生成させる。

使用される特定のチーグラー型触媒は、基本的には、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とから形成される特定の性状の触媒である。該固体状チタン触媒成分としては、たとえば粒度分布が狭く、平均粒径が0.01~5 μ m程度であって、微小球体が数個固着したような高活性微粉末状触媒成分を用いるのが好適である。かかる性状を有する高活性微粉末状チタン触媒成分は、たとえば特開昭56-811号公報に開示された固体状チタン触媒成分において、液状

— 18 —

状態のマグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物とを接触させて固体生成物を析出させる際に、析出条件を厳密に調整することによって製造することができる。具体的には、特開昭56-811号公報に開示された方法において、塩化マグネシウムと高級アルコールとを溶解した炭化水素溶液と、四塩化チタンとを低温で混合し、次いで50～100℃程度に昇温して固体生成物を析出させる際に、塩化マグネシウム1モルに対し、0.01～0.2モル程度の微量のモノカルボン酸エステルを共存させるとともに強力な攪拌条件下に該析出を行なうことにより、高活性微粉末状チタン触媒成分を調製することができる。さらに必要ならば四塩化チタンで洗浄してもよい。

このようにすると、優れた活性および粒子状態を有する固体触媒成分を得ることができる。かかる触媒成分は、たとえばチタンを約1～約6重量%程度含有し、ハロゲン/チタン(原子比)は約5～約90、マグネシウム/チタン(原子比)は約4～約50の範囲にある。

— 19 —

キサン、ヘプタン、灯油などの炭化水素媒体中で、通常、0～100℃の範囲の温度条件下、少なくとも2段以上の多段階重合工程でオレフィンをスラリー重合することによって製造することができる。

有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)としては、たとえばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリドのようなジアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドのようなアルキルアルミニウムセスキクロリド、あるいはこれらの混合物が好適に用いられる。

該オレフィンの多段階重合工程には、少なくとも2個以上の重合槽が通常は直列に連結された多段階重合装置が採用され、たとえば2段階重合法、3段階重合法、…n段階重合法が実施される。また、1個の重合槽で回分式重合法により多段階重合法を実施することも可能である。該多段階重合工程のうちの少なくとも1個の重合槽においては、特定

— 21 —

また、上記のようにして調製した該固体状チタン触媒成分のスラリーを高速度で剪断処理することにより得られる、粒度分布が狭く、しかも平均粒径が0.01～5 μ m、好ましくは0.05～3 μ mの範囲にある微小球体も、高活性微粉末状チタン触媒成分として好適に用いられる。高速剪断処理の方法としては、具体的には、たとえば不活性ガス雰囲気中で固体状チタン触媒成分のスラリーを市販のホモキサーにより適宜時間処理する方法が採用される。その際触媒性能の低下防止を目的として、予めチタンと当モル量の有機アルミニウム化合物とを添加しておく方法を採用することもできる。さらに、処理後のスラリーを篩いで濾過し、粗粒を除去する方法を採用することもできる。これらの方法によって、前記微小粒径の高活性微小粉末状チタン触媒成分が得られる。

本発明で用いられるポリオレフィン(イ)と有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)とを用い、必要に応じ電子供与体を併用して、ペンタン、ヘ

— 20 —

量の超高分子量ポリオレフィンを生成させることが必要である。該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程は、第1段階重合工程であってもよいし、中間の重合工程であってもよいし、また2段階以上の複数段階であっても差しつかえない。第1段階重合工程において超高分子量ポリオレフィンを生成させることが、重合処理操作が容易であり、しかも得られるポリオレフィンの物性を容易に制御しうるため好ましい。該重合工程においては、本発明で用いられるポリオレフィンの15～40重量%が、極限粘度 $[\eta]_0$ (デカリン溶媒中で135℃で測定した値)が10～40 dl/gである超高分子量ポリオレフィンで占められるようにすることが必要であり、さらには本発明で用いられるポリオレフィンの18～37重量%、とくに21～35重量%が、極限粘度 $[\eta]_0$ が15～35 dl/g、とくに18～30 dl/gである超高分子量ポリオレフィンで占められるようにすることが好ましい。この重合工程において、生成する超高分子量ポリオレフィンの極限粘度

— 22 —

[η]₀ が 10 dl/g 未満であっても、また該重合工程で生成する超高分子量ポリオレフィンが 15～40 重量%の範囲を外れても、射出成形可能なポリオレフィンを得ることは難しい。

該多段階重合工程において、超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程では、前記高活性チタン触媒成分(イ)および前記有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)からなる触媒の存在下に重合が実施される。重合は気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。いずれの場合にも、超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程では、重合反応は必要に応じて不活性媒体の存在下に実施される。たとえば気相重合法では必要に応じて不活性媒体からなる希釈剤の存在下に実施され、液相重合法では必要に応じて不活性媒体からなる溶媒の存在下に実施される。

該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程では、触媒として高活性チタン触媒成分(イ)をたとえば媒体 1g 当りのチタン原子として約

— 23 —

実施後、重合体を不活性媒体雰囲気下で一旦単離し、保存しておくことも可能である。

該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程において使用することのできる不活性媒体としては、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジクロルエタン、メチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。とくに脂肪族炭化水素の使用が望ましい。

また、本発明で用いられるポリオレフィンを製造する際には、前記超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程以外の他の重合工程すなわち低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを得るための重合工程においては、水素の存在下に残余のオレフィンの重合反応が実施される。超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程が第 1 段階

— 25 —

0.001～約 20 ミリグラム原子、好ましくは約 0.005～約 10 ミリグラム原子、有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)を、Al/Ti (原子比)が約 0.1～約 1000、とくに約 1～約 500 となるような割合で使用するのがよい。前記超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程の温度は、通常、約 -20～約 120℃、好ましくは約 0～約 100℃、とくに好ましくは約 5～約 95℃の範囲である。また、重合反応の際の圧力は、前記温度で液相重合または気相重合が可能な圧力範囲であり、たとえば大気圧～約 100 kg/cm²、好ましくは大気圧～約 50 kg/cm²の範囲である。また、重合工程における重合時間は、前重合ポリオレフィンの生成量が該高活性チタン触媒成分中のチタン 1 ミリグラム原子当たり約 1000 g 以上、好ましくは約 2000 g 以上となるように設定すればよい。また、該重合工程において、前記超高分子量ポリオレフィンを生成させるためには、該重合反応を水素の不存在下に実施するのが好ましい。さらには、該重合反応を

— 24 —

重合工程であれば、第 2 段階以降の重合工程が当該重合工程に該当する。当該重合工程が超高分子量ポリオレフィン生成重合工程の後に位置している場合には、当該重合工程には該超高分子量ポリオレフィンを含むポリオレフィンが供給され、当該重合工程が超高分子量ポリオレフィン生成重合工程以外の重合工程の後に位置する場合には、前段階で生成した低分子量ないし高分子量ポリオレフィンが供給され、いずれの場合にも連続して重合が実施される。その際、当該重合工程には、通常、原料オレフィンおよび水素が供給される。当該重合工程が第 1 段階の重合工程である場合には、前記高活性チタン触媒成分(イ)および有機アルミニウム化合物触媒成分(ロ)からなる触媒が供給され、当該重合工程が第 2 段階以降の重合工程である場合には、前段階で生成した重合生成液中に含まれている触媒をそのまま使用することもできるし、必要に応じて前記高活性チタン触媒成分(イ)および/または有機アルミニウム化合物(ロ)を追加補充しても差しつかえない。

— 26 —

このようにして得られる低分子量ないし高分子量ポリオレフィン、全重合工程で重合される全オレフィン成分に対して5〜70重量%、好ましくは20〜60重量%、とくに好ましくは25〜55重量%の範囲で存在している。

前記超高分子量ポリオレフィン生成重合工程以外の重合工程における水素の供給割合は、当該各重合工程に供給されるオレフィン1モルに対して、通常、0.01〜50モル、好ましくは0.05〜30モルの範囲である。

前記超高分子量ポリオレフィン生成重合工程以外の重合工程における重合槽内の重合生成液中の各触媒成分の濃度は、重合容積1ℓ当り、前記処理した触媒をチタン原子に換算して約0.001〜約0.1ミリグラム原子、好ましくは約0.005〜約0.1ミリグラム原子とし、重合系のAl/Ti（原子比）が約1〜約1000、好ましくは約2〜約500となるように調製されることが好ましい。そのために必要に応じ、有機アルミニウム化合物触媒成分（ロ）を追加使用す

— 27 —

気相重合法では不活性媒体希釈剤の存在下を実施され、液相スラリー懸濁重合法では不活性媒体溶媒の存在下を実施される。不活性媒体としては前記超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程において例示した不活性媒体と同じものを例示することができる。

最終段階の重合工程で得られるポリオレフィン組成物 $[\eta]_c$ が、通常、3.5〜15 dl/g、好ましくは4.0〜10 dl/g、熔融トルクが4.5 kg・cm以下となるように重合反応が実施される。

前記多段階重合法は、回分式、半連続式または連続式のいずれかの方法でも実施することができる。

前記多段階重合方法が適用できるオレフィンとしては、前述のようにエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンを例示することができ、これらの α -オレフィンの単

— 29 —

ることができる。重合系には、他に分子量、分子量分布等を調節する目的で水素・電子供与体、ハロゲン化炭化水素などを共存させてもよい。

重合温度はスラリー重合、気相重合が可能な温度範囲で、かつ約40℃以上、より好ましくは約50〜約100℃の範囲が好ましい。また、重合圧力は、たとえば大気圧〜約100 kg/cm²、とくには大気圧〜約50 kg/cm²の範囲が好ましい。そして重合体の生成量が、チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当り約1000 g以上、とくに好ましくは約5000 g以上となるような重合時間を設定するのがよい。

超高分子量ポリオレフィンを生成させるための重合工程以外の重合工程は、同様に気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。もちろん各重合工程で異なる重合方法を採用することも可能である。液相重合法のうちではスラリー懸濁重合法が好適に採用される。いずれの場合にも、該重合工程では重合反応は通常は不活性媒体の存在下を実施される。たとえば

— 28 —

独重合体の製法に適用することもできるし、二種以上の混合成分からなる共重合体の製法に適用することもできる。これらの α -オレフィンのうちでは、エチレンまたはエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であって、エチレン成分を主成分とするエチレン系重合体の製法に本発明の方法を適用するのが好ましい。

フェノール系安定剤（B）

本発明に係る射出成形可能なポリオレフィン組成物は、上記のようなポリオレフィン（A）に加えて、フェノール系安定剤（B）を含んでいる。

フェノール系化合物としては、従来公知のものが特に限定されることなく用いられるが、具体的には以下のような化合物が用いられる。

- 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、
- 2,6-ジ-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、
- 2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、
- 2,6-ジ-*t*-アミル-4-メチルフェノール、
- 2,6-ジ-*t*-オクチル-4-*n*-プロピルフェノール、
- 2,6-ジシクロヘキシル-4-*n*-オクチルフェノール

— 30 —

ル、

2-イソプロピル-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、

2-*t*-ブチル-2-エチル-6-*t*-オクチルフェノール、

2-イソブチル-4-エチル-6-*t*-ヘキシルフェノール、

2-シクロヘキシル-4-*n*-ブチル-6-イソプロピルフェノール、

テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロキシナメート〕メタンなど。

またフェノール系安定剤として、フェノール核を2個以上有するフェノール系化合物を用いることもできる。このようなフェノール核を2個以上有するフェノール系化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)

4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)

— 31 —

レン(2,4-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオノ-1,3,5-トリアジン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス〔6-(1-メチルシクロヘキシル)*p*-クレゾール〕、ビス〔3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)ブチリクアジド〕グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス〔

— 33 —

4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)

2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンジルベンゼン、

1,3,5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール)メタン、

テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、

β -(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、

2,2'-オキサミドビス〔エチル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

などが例示できる。 β -(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステルとしてはとくに炭素数18以下のアルキルエステルが好ましい。また、テトラキス〔メチ

— 32 —

(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)などが用いられる。

これらのフェノール系安定剤は、単独であるいは組合せて用いられる。

本発明に係る射出成形可能なポリオレフィン組成物では、上記のようなフェノール系安定剤(B)は、ポリオレフィン(A)100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~0.5重量部さらに好ましくは0.05~0.2重量部の量で用いられる。このフェノール系安定剤(B)の量がポリオレフィン(A)100重量部に対して0.005重量部未満であると、耐熱性の向上効果が低いため好ましくなく、一方5重量部を超えると、安定剤の費用が高くなるのみならず、樹脂の性質、たとえば引張り伸び、相溶性などが損われる虞れがあるため好ましくない。

— 34 —

有機チオエーテル系安定剤 (C)

本発明に係る射出成形可能なポリオレフィン組成物は、上記のようなポリオレフィン (A) およびフェノール系安定剤 (B) に加えて、有機チオエーテル系安定剤 (C) を含んでいる。

有機チオエーテル系安定剤としては、従来公知のものが特に制限されることなく用いられるが、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

ジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール (例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート) のエステル (例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート) が挙げられる。さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステ

— 35 —

系安定剤 (C) とからなっているため、射出成形時の熱安定性および長期耐熱安定性に優れているが、上記の成分 (A)、(B) および (C) に、後述する高級脂肪酸の金属塩 (D) を加えると、さらに射出成形時の熱安定性および長期耐熱安定性に優れたポリオレフィン組成物が得られる。

高級脂肪酸の金属塩 (D)

本発明に係る第2の射出成形可能なポリオレフィン組成物は、上記のようなポリオレフィン (A)、フェノール系安定剤 (B) および有機チオエーテル系安定剤 (C) に加えて、高級脂肪酸の金属塩 (D) を含んでいる。

高級脂肪酸の金属塩としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸のマグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ上類金属塩、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などのアルカリ金属塩などが用いられる。具体的には、以下のような化合物が用いられる。

— 37 —

アリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレートなど。

これらの有機チオエーテル系安定剤は、単独であるいは組合せて用いられる。

本発明に係る射出成形可能なポリオレフィン組成物では、上記のような有機チオエーテル系安定剤 (C) は、ポリオレフィン (A) 100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~0.5重量部さらに好ましくは0.05~0.2重量部の量で用いられる。この有機チオエーテル系安定剤 (C) の量がポリオレフィン (A) 100重量部に対して0.005重量部未満であると、耐熱性の向上効果が低いため好ましくなく、一方5重量部を超えると、安定剤の費用が高くなるのみならず、樹脂の性質、たとえば引張り伸び、相溶性などが損われる虞れがあるため好ましくない。

本発明に係る第1の射出成形可能なポリオレフィン組成物は、前述のポリオレフィン (A) と、フェノール系安定剤 (B) と、有機チオエーテル

— 36 —

ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、オレイン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、アラキジン酸バリウム、ベヘニン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなど。

これらの高級脂肪酸の金属塩は、単独であるいは組合せて用いられる。

本発明に係る第2の射出成形可能なポリオレフィン組成物では、上記のような高級脂肪酸の金属塩 (D) は、ポリオレフィン (A) 100重量部に対して0.005~5重量部、好ましくは0.01~0.5重量部さらに好ましくは0.05~0.2重量部の量で用いられる。この高級脂肪酸の金属塩 (D) の量がポリオレフィン

— 38 —

(A) 100重量部に対し0.001重量部未満であると、触媒に由来するポリマー中の残留塩素の吸収が充分でなく、樹脂劣化の原因となるので好ましくなく、一方5重量部を超えると、安定剤の費用が高くなるのみならず、樹脂の性質、たとえば引張り伸び、相溶性などが損われる虞れがあるため好ましくない。

本発明に係る射出成形可能なポリオレフィン組成物には、上記の成分(A)、(B)および(C)、または成分(A)、(B)、(C)および(D)に加えてたとえば耐熱安定剤、耐候安定剤、顔料、染料、滑剤、カーボンブラック、タルク、ガラス繊維等の無機充填剤あるいは補強剤、難燃剤、中性子遮蔽剤等、通常、ポリオレフィンに添加混合される配合剤を本発明の目的を損わない範囲で添加することができる。

発明の効果

本発明の射出成形可能なポリオレフィン組成物は、超高分子量ポリオレフィンが有する優れた機械的性質、たとえば耐衝撃性、耐摩耗性、耐薬品

— 39 —

息香酸エチル7.4 ml (50ミリモル)を添加した。この均一溶液を -5°C に保持した1.5ℓの TiCl_4 に1時間にわたって攪拌下に滴下した。反応器としては、ガラス製3ℓのセバラブルフラスコを用い、攪拌速度は950 rpmとした。

滴下後 90°C に昇温し、 90°C で2時間の反応を行った。反応終了後、固体部を濾過にて採取し、さらにヘキサンにて十分に洗浄し、高活性微粉末状チタン触媒成分を得た。該触媒成分は、3.8重量%のチタン原子を含んでいた。

＜重 合＞

内容積220ℓの重合槽2基を直列に連結した連続2段重合装置を使用して連続重合を行った。該連続2段重合装置の第1段目の重合槽(以下、重合槽1と略記する)にn-ヘキサン130ℓを加え、 60°C に昇温した。n-ヘキサンを35ℓ/時間の速度で、トリエチルアルミニウムを45 mm/時間の速度で、チタン触媒をチタン原子として1.0ミリグラム原子/時間の速度で、そしてエチレンガスを4.3 Nm/時間の速度で重合槽1

— 41 —

性、滑性、吸水性、摺動性等をほとんど損うことなく、しかも超高分子量ポリオレフィンの大きな欠点である汎用の射出成形機を用いた場合に発生する成形品の層状剥離の発生を伴うことなく射出成形でき、しかも成形時の熱安定性および長期耐熱安定性にも優れているため、従来の汎用ポリオレフィンでは耐衝撃性、耐摩耗性等に劣り使用できない分野であった軸受、ギア、カムに限らず、家電、OA機器等の摺動部材を始め種々の用途に用いることができる。

〔実施例〕

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの例に何ら制約されるものではない。

実施例1

＜触媒調製＞

無水塩化マグネシウム47.6 g (0.5モル)、デカリン0.25ℓおよび2-エチルヘキシルアルコール0.23ℓ (1.5モル)を、 130°C で2時間加熱して均一溶液とした後、安

— 40 —

に連続的に導入した。ポンプを用いて重合槽1の重合混合液スラリーを後段の重合槽(以下重合槽2と略記)に送液し、重合槽1のレベルを130ℓに保った。その際の重合槽1の重合圧力は4.7 kg/cm²Gであった。

重合槽2には、重合槽1から送られてくる重合混合液スラリーの他に、n-ヘキサンを25ℓ/時間の速度で、エチレンガスを11.2 Nm/時間の速度で連続的に導入した。また、水素ガスを適量加えて重合槽2の気相部の組成(モル比)を、エチレン1000に対して、水素30になるように調節した。重合反応によって生成したスラリーを重合槽2の下部よりタイマー弁を用いて間欠的に抜き出し、重合槽2のレベルを120ℓに保った。重合槽2の重合温度は 85°C 、重合圧力は7.2 kg/cm²Gであった。得られたポリマーと溶媒は遠心分離機によって分離し、 N_2 気流下で乾燥を行った。

得られたポリオレフィン(A)の $[\eta]$ 、熔融トルクTを以下の方法で測定した。

— 42 —

[η] : 135℃デカリン溶媒中で測定した極限
粘度

熔融トルク(T) : JSRキュラストメーター
(今川機械工業製)を用い、温度240℃、
圧力5 kg/cm²、振幅±3℃、振動数6 CPM
で測定した熔融状態の試料の応力トルク

<射出成形>

前記ポリオレフィン(A)100重量部と、フェノール系安定剤(B)として、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロキシナメート]メタン(商品名IRGANOX、1010日本チバガイギー(株)製)0.1重量部、有機チオエーテル系安定剤(C)として、ジステアルリチオジプロピオネート(商品名、DS TP「ヨシトミ」、吉富製薬社製)0.1重量部とをヘンシェルミキサーで混合後、この組成物をL/D=28、25mmφ1軸押出機に供給し、190℃、50rpmで1回通過させて混練し、造粒した。造粒したペレットを射出成形機(株)東芝製IS-50)を用いて以下の条件下で角板

— 43 —

で用いたフェノール系安定剤(B)0.1重量部、有機チオエーテル系安定剤(C)としてジラウリルチオジプロピオネート(商品名、DLTP「ヨシトミ」、吉富製薬社製)0.1重量部を添加した。

実施例3においては、実施例1で得られたポリオレフィン(A)100重量部に対し、フェノール系安定剤(B)として、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(商品名、SANTROX R、MONSANT社製)0.1重量部、及び実施例1で用いた有機チオエーテル系安定剤(C)0.1重量部を添加した。

実施例4においては、実施例1で得られたポリオレフィン(A)100重量部に対し、フェノール系安定剤(B)として実施例3で用いた2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.1重量部、及び有機チオエーテル系安定剤(C)として実施例2で用いたもの0.1重量部を添加した。

その他は実施例1と同様に実施し、長期耐熱安定性を評価した。これらの結果を表1に示す。

— 45 —

(130×100×2mm)を成形後切削して試験片を作成した。

射出成形条件

シリンダー温度(℃) : 200/230/270/270 ;

射出圧力(kg/cm²) : 1次/2次 =
1000/800

サイクル(sec) : 1次/2次/冷却 = 5/3/25 ;

射出速度(—) : 2/10

SCREW回転数(rpm) : 97 ; 金型温度(℃)
: 水冷(32℃)

試料を130℃の空气中に500、1000、3000、5000時間放置後、それぞれの長期耐熱性評価を以下の方法で行った。

引張試験 : ASTM D 638、ただし試験片形状をASTM 4号とし、引張速度を50mm/分とし、破断点伸び(EL : %)を求めた。

実施例2~4

実施例2においては、実施例1で得られたポリオレフィン(A)100重量部に対し、実施例1

— 44 —

実施例5~8

実施例1~4と同じ組成物のそれぞれに高級脂肪酸の金属塩(D)としてステアリン酸カルシウム0.12重量部を添加した以外は実施例1と同様に実施し、長期耐熱安定性を評価した。これらの結果を表1に示す。

比較例1~5

実施例1で得られたポリオレフィン(A)100重量部に対し、実施例1~8で用いたフェノール系安定剤(B)の2種類及び有機チオエーテル系安定剤(C)の2種類、及び高級脂肪酸の金属塩(D)の1種類、計5種類をそれぞれ単独で0.2重量部添加した。これ以外は実施例1と同様に実施し、長期耐熱安定性を評価した。これらの結果を表1に示す。

更に、実施例1~8、比較例1~5で用いた各組成物をL/D=28、25mmφ1軸押出機に供給し、220℃、50rpmで1~5回通過させて混練し、造粒した。造粒した1~5回のペレットそれぞれについて実施例1と同様に[η]及び溶

— 46 —

融トルクを測定し、組成~~（ ）~~成形時の熱安定性を
評価した。これらの結果を表 2 に示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.